

12 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Off nl ungungsschrift  
10 DE 198 28 271 A 1

21 Aktenzeichen: 198 28 271.0  
22 Anmeldetag: 25. 6. 98  
43 Offenlegungstag: 30. 12. 99

Basell-5

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: AM  
C 08 F 4/626  
C 08 F 4/646  
C 08 F 10/00  
C 08 F 2/34

DE 198 28 271 A 1

71 Anmelder:  
Elenac GmbH, 77694 Kehl, DE

72 Erfinder:  
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Gregorius, Heike, Dr., 55543 Bad Kreuznach, DE;  
Rief, Ursula, Dr., 68542 Heddesheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems

57 Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, welches die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

A) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials mit einer metallorganischen Verbindung I'

B) Umsetzung des nach A) erhaltenen Trägermaterials mit einem Metallocenkomplex und eine metalloceniumionenbildenden Verbindung und

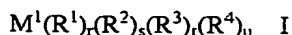
C) anschließend Umsetzung mit einer metallorganischen Verbindung II,

wobei man den auf diese Weise erhaltenen geträgerten Katalysator oder seine Vorstufe mit einer Lewisbase in einer Menge von 0,1 bis weniger als 10 Mol pro Mol Metallocenkomplex in Kontakt bringt.

DE 198 28 271 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, welches die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

A) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der

$M^1$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,  $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$R^2$  bis  $R^4$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$r$  eine ganze Zahl von 1 bis 4

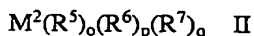
und

$s$ ,  $t$  und  $u$  ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t+u$  der Wertigkeit von  $M^1$  entspricht,

B) Umsetzung des nach A) erhaltenen Materials mit einem Metallocenkomplex und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung

und

C) anschließender Umsetzung mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II



in der

$M^2$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,  $R^5$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$R^6$  und  $R^7$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$o$  eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

$p$  und  $q$  ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $o+p+q$  der Wertigkeit von  $M^2$  entspricht.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein geträgertes Katalysatorsystem, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist sowie die Verwendung dieses Katalysatorsystems zur Homopolymerisation von Ethylen oder Propylen oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefinen sowie zur Gasphasenpolymerisation von Olefinen.

Besonders für die Gasphasenpolymerisation und die Suspensionspolymerisation von Ethylen und höheren  $\alpha$ -Olefinen werden vorzugsweise geträgerte Katalysatorsysteme eingesetzt. Insbesondere durch geträgerte Metallocenkatalysatoren werden dabei Polymerprodukte mit außergewöhnlichen Materialeigenschaften erhalten.

Viele Metallocenkomplexe bedürfen, um ihre volle katalytische Aktivität zu entfalten, einer Aktivierung. Als geeignete Aktivatorverbindung werden meist Alumoxane (s. z. B. EP-B1-035 242) oder Verbindungen eingesetzt, welche das Metallocen in ein Metalloceniumkation überführen und durch ein geeignetes nichtkoordinierendes Gegenion diese koordinativ ungesättigte kationische Struktur stabilisieren (s. z. B. EP-A-277 004).

Die Produktivität dieser Katalysatorsysteme und damit ihre wirtschaftliche Einsatzfähigkeit hängt wesentlich von der Art des Trägermaterials und insbesondere vom Trägerungsverfahren ab. Ein sehr effizientes Verfahren zur Trägerung insbesondere kationisch aktivierbarer Metallocenkatalysatorsysteme wird in DE-A 196 06 167 beschrieben.

Zur Steigerung der Produktivität kationisch aktivierter Metallocenkatalysatoren wurden solchen Katalysatorsystemen schwach koordinierende Lewisbasen zugegeben (s. EP-B1-0648 786 und EP-A1-0 771 822). Diese Katalysatorsysteme sind jedoch meist homogene, ungeträgerte Katalysatorsysteme. Die Lewisbase wird stets in einem mindestens 10fachen molaren Überschuß relativ zum Metallocenkomplex, in der Regel im 50 bis 250fachen Überschuß eingesetzt. In EP-A-0 771 822 wird zwar erwähnt, daß der Metallocenkomplex auch auf einen Träger aufgebracht werden kann, die Lewisbase wird jedoch stets in löslicher Form und in erheblichem Überschuß dem Polymerisationsgemisch zugegeben.

Da die zugesetzten Lewisbasen in höheren Konzentrationen jedoch einen inhibierenden Effekt auf die Metallocenkatalysatoren ausüben und außerdem eine unerwünschte extrahierbare Komponente im Polymerisat darstellen, wäre eine Verringerung der Lewisbasenkonzentration bei Beibehaltung des positiven Effekts dieser Verbindungen auf die Katalysatorproduktivität wünschenswert.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Metallocenkatalysatorsystems zu finden, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist und eine hohe Produktivität bei geringen Mengen zugesetzter Lewisbasen zeigt.

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den auf diese Weise erhaltenen geträgerten Katalysator oder seine Vorstufe mit einer Lewisbase in einer Menge von 0,1 bis weniger als 10 mol pro mol Metallocenkomplex in Kontakt bringt.

Weiterhin wurde ein geträgertes Katalysatorsystem, welches nach diesem Verfahren erhältlich ist, gefunden sowie die Verwendung dieses geträgerten Katalysatorsystems bei der Homo- und Copolymerisation von Olefinen.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme sind dadurch erhältlich, daß in einer ersten Stufe A) ein anor-

organisches Trägermaterial mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I umgesetzt wird.

Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200  $\mu\text{m}$  liegen, insbesondere 30 bis 70  $\mu\text{m}$ .

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel  $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$ , worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z. B. Silica Gel 332 der Fa. Grace. Diese Trägermaterialien können zur Entfernung des adsorbierten Wassers einer thermischen Behandlung unterzogen werden oder auch calciniert werden, wobei bevorzugt eine Behandlung bei 80–200°C, vorzugsweise bei 100–150°C durchgeführt wird.

Andere anorganische Verbindungen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgCl}_2$  oder diese Verbindungen enthaltende Mischungen können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, bei denen  $\text{M}^1$  für ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems steht, insbesondere für Aluminium,  $\text{R}^1$  für  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl und  $\text{R}^2$  bis  $\text{R}^4$  für  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl. Für den besonders bevorzugten Fall, daß  $\text{M}^1$  für Aluminium steht, ist u Null und die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$  weisen insbesondere die gleiche Bedeutung auf, vorzugsweise Methyl, Ethyl, iso-Butyl oder Hexyl, bevorzugt iso-Butyl.

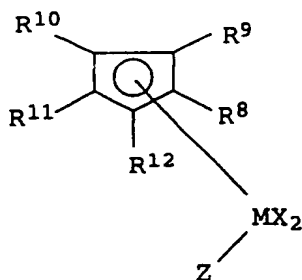
Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel I als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie Heptan geeignet. Die Menge an Metallverbindung I kann in weiten Grenzen variieren, die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Die Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 80°C und Reaktionszeiten von 0,1 bis 48 Stunden.

Es hat sich als geeignet erwiesen, nach der Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung I durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Das so hergestellte Material ist bis zu 6 Monaten lagerbar und nicht pyrophor.

Dieses Material wird nun in einer weiteren Stufe B> mit einem Metallocenkomplex und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung umgesetzt.

Als Metallocenkomplexe eignen sich beispielsweise folgende Verbindungen der allgemeinen Formel III:



III

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

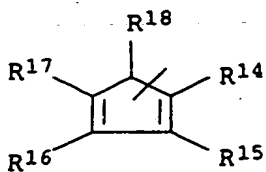
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise Chlor,

$\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{12}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können oder  $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$  mit

$\text{R}^{13}$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl,

Z für X oder

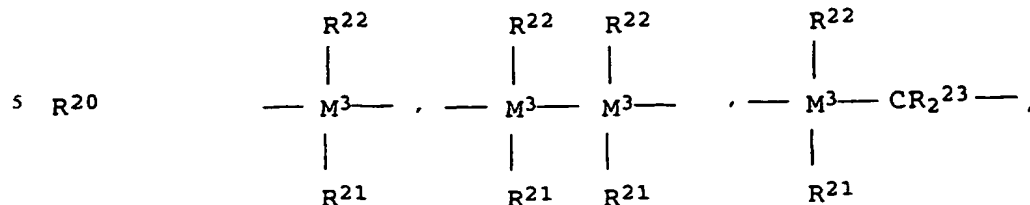


steht, wobei die Reste

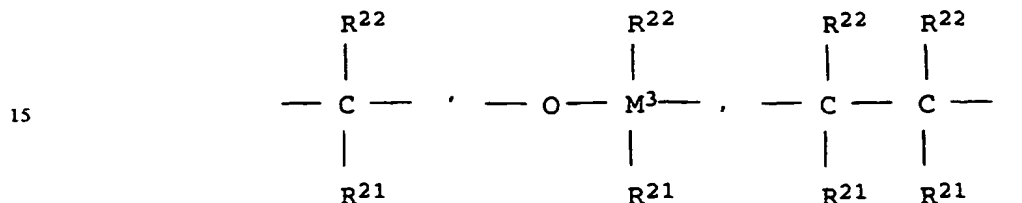
$\text{R}^{14}$  bis  $\text{R}^{18}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $\text{Si}(\text{R}^{19})_3$  mit

$\text{R}^{19}$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste  $\text{R}^{11}$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-\text{R}^{20}-\text{A}-$  bilden, in der



10



15

20 = BR<sup>22</sup>, = AIR<sup>22</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>22</sup>, = CO, = PR<sup>22</sup> oder = P(O)R<sup>22</sup> ist, wobei R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

25

und M<sup>3</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A -O-, -S-, >NR<sup>24</sup> oder >PR<sup>24</sup> bedeuten, mit

R<sup>24</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>25</sup>)<sub>3</sub>,

Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder

30

C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R<sup>11</sup> und E<sup>17</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>20</sup>- bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel III sind

35

40

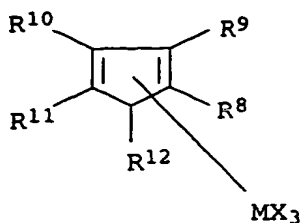
45

50

55

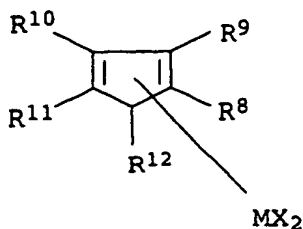
60

65



IIIa,

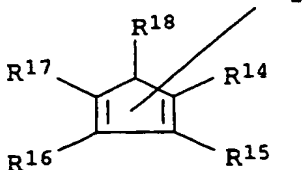
5



IIIb,

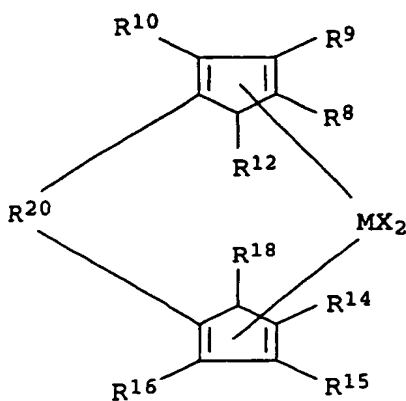
10

15



20

25

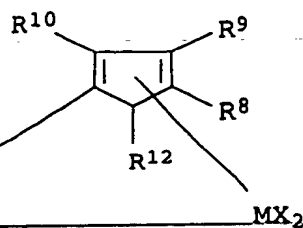


IIId und

30

35

40



45

50

IIId

55

A

bevorzugt.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

60

Von den Verbindungen der Formel IIIa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen M Titan, Zirkonium oder Hafnium, insbesondere Zirkonium,

X Chlor und

R<sup>8</sup> bis R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel IIIb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen M für Titan, Zirkonium oder Hafnium, insbesondere für Zirkonium steht,

65

X für Chlor,

R<sup>8</sup> bis R<sup>12</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>,

$R^{14}$  bis  $R^{18}$  Wasserstoff,  $C_1$ - Alkyl oder  $Si(R^{19})_3$  bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IIIb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u. a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

5 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid.

10 Von den Verbindungen der Formel IIIc sind diejenigen besonders geeignet, in denen

$R^8$  und  $R^{14}$  gleich sind und für Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen stehen,

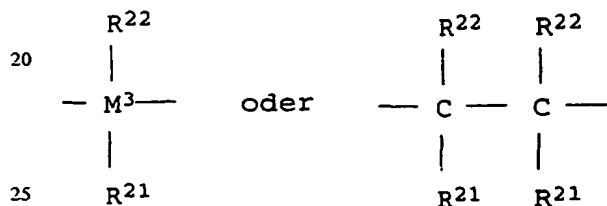
$R^{12}$  und  $R^{18}$  gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  die Bedeutung

$R^{10}$  und  $R^{16}$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl

15  $R^9$  und  $R^{15}$  Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste  $R^9$  und  $R^{10}$  sowie  $R^{15}$  und  $R^{16}$  gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

$R^{20}$  für



steht,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor stehen.

30 Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

35 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

40 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,

Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und

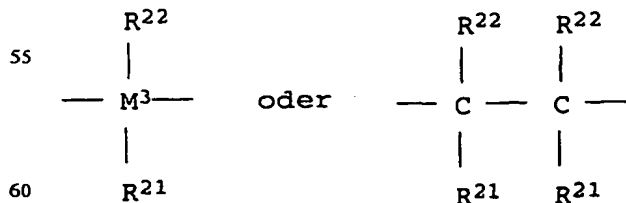
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel IIIId sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

50 M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor stehen,

$R^{20}$  für



steht,

A für -O-, -S-,  $>NR^{24}$

und

65  $R^8$  bis  $R^{10}$  und  $R^{12}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $Si(R^{14})_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Haf-

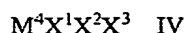
nium, Vanadium, Niob oder Tantal bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV

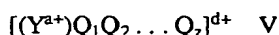


bevorzugt, in der

$M^4$  ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in der  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

$Q_1$  bis  $Q_d$  für einfach negativ geladene Reste wie  $C_1$ - bis  $C_{28}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{28}$ -Alkoxy,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz aromatischer Borverbindungen als metalloceniumionenbildende Verbindungen, insbesondere wird Dimethylanilinium-tetra(pentafluorophenyl)-borat eingesetzt.

Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex III.

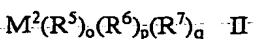
Die Bedingungen für die Umsetzung des Metallocenkomplexes mit der metalloceniumionenbildenden Verbindung sind an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man in Lösung, wobei als Lösungsmittel insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, geeignet sind.

Hierzu wird nun das nach A) hergestellte Material gegeben. Eine Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplex, bezogen auf das anorganische Trägermaterial ist besonders geeignet. Die Bedingungen für diese Umsetzung sind ebenfalls nicht kritisch, Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C und Reaktionszeiten im Bereich von 0,1 bis 20 Stunden haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Das nach B) erhaltene Material kann nun isoliert werden und ist bis zu mindestens 6 Monaten lagerbar.

In einer weiteren Stufe C) wird das nach B) erhaltene Material mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II umgesetzt. Sofern der Metallocenkomplex in seiner Metallocenkomplexform eingesetzt wurde, dient diese Stufe vor allem der Aktivierung des Metallocenkomplexes. Auch bei bereits in der aktiven Form eingesetzten Metallocenkatalysatoren ist jedoch der Kontakt mit einer Metallverbindung II zur Erzielung optimaler Aktivität erforderlich. Die Aktivierung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt, d. h. vor, bei oder nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials in den Reaktor, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials in den Reaktor.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel II



in der

$M^2$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d. h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

$R^5$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$R^6$  und  $R^7$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

o eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe o+p+q der Wertigkeit von  $M^2$  entspricht,

sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, in denen  $M^2$  Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und  $R^5$  bis  $R^7$  für  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der allgemeinen Formel II sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-iso-butylaluminium, Triethylaluminium und Tri-n-hexyl-aluminium.

Die Bedingungen für die Umsetzung in Stufe C) sind an sich unkritisch. Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke richten sich nach dem Zeitpunkt der Umsetzung, d. h. Aktivierung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich nun dadurch aus, daß man den geträgerten Katalysator oder seine Vorstufe mit einer Lewisbase in geringer Menge in Kontakt bringt. Die Zugabe dieser Lewisbase erfolgt vorteilhafterweise zu einem möglichst frühen Zeitpunkt der Katalysatorherstellung. In einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens bringt man die gemäß Schritt A) behandelte Katalysatorvorstufe mit der Lewisbase in Kontakt, d. h. die Lewisbase wird mit dem Katalysatorträger, der bereits mit der Metallverbindung der allgemeinen Formel I vorbehandelt ist, in Kontakt gebracht, und zwar bevor diese Katalysatorvorstufe mit dem Metallocenkomplex beladen wird. Auf diese Weise kommt es quasi zu einer Trägerung der Lewisbase, die Schutzwirkung der Lewisbase auf den Metallocenkomplex beginnt also unmittelbar mit der Trägerung dieses Metallocenkomplexes.

Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, bei dem ein Metallocenkomplex in seiner Metaldihalogenidform eingesetzt wird. Für diesen Fall ist es besonders vorteilhaft, die Lewisbase vor der Aktivierung des Metallocendihalogenids gemäß Schritt C) mit dem geträgerten Katalysator oder seiner Vorstufe in Kontakt bringt.

Die Art der Zugabe der Lewisbase zu dem geträgerten Katalysator oder seiner Vorstufe ist im Prinzip unkritisch. Im allgemeinen wird die Lewisbase in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol gelöst und in dieser Weise mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht.

Durch den frühen Zeitpunkt der Zugabe der Lewisbase zu dem geträgerten Katalysator oder seiner Vorstufe wird eine Anreicherung der Lewisbase auf der Trägeroberfläche erreicht und es wird dadurch möglich, die Menge der Lewisbase erheblich zu reduzieren. Eine vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, daß man die Lewisbase in einer Menge von 0,3 bis weniger als 2 mol pro mol Metallocenkomplex einsetzt. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von Lewisbase zum Metallocenkomplex von 0,5 bis 1,5 mol pro mol.

Als Lewisbasen kommen Verbindungen verschiedener Substanzklassen in Betracht, die folgende Eigenschaften aufweisen sollten:

Sie sollten in der Lage sein das Metallzentrum des Metallocenkomplexes schwach zu koordinieren, und zwar in einer Weise, daß sie durch die zu polymerisierenden Olefine aus diesen Koordinationskomplex verdrängt werden können. Vorteilhafte Verbindungen, die sich zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind z. B. aromatische Amine, Alkylarylphenole sowie sterisch gehinderte Ether und Amine. Von den aromatischen Aminen sind besonders tertiäre Amine bevorzugt, also beispielsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Dialkylanilin, insbesondere Dimethylanilin. Die aromatischen Ringe dieser Amine können durch verschiedene Elektronenschiebende oder Elektron-ziehende Substituenten substituiert werden, um auf diese Weise die Nucleophilie und damit die Koordinationsstärke der Verbindungen zu variieren. Das gleiche gilt auch für Alkylarylphenole. Die Alkylarylphenole enthalten üblicherweise Alkylgruppen mit einem bis zehn C-Atomen und können am aromatischen Ring ebenfalls substituiert sein. Als Substituenten haben sich besonders Elektron-ziehende Substituenten wie Fluoratome als vorteilhaft erwiesen. Eine besonders vorteilhaft einsetzbare Lewisbase ist beispielsweise Pentafluoranisol. Als sterisch gehinderte Ether und Amine sind z. B. 2,6-Di-t-butylanilin, 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran oder 2,5-Di-t-butylfuran zu nennen.

Das nach dem neuen Verfahren erhältliche geträgerte Katalysatorsystem weist gegenüber ähnlichen bekannten Katalysatorsystemen eine höhere Produktivität auf, ohne eine erhebliche Menge extrahierbarer Substanzen in das Polymerisat einzuführen. Das neue geträgerte Katalysatorsystem eignet sich besonders zur Verwendung bei der Homopolymerisation von Ethylen oder Propylen oder bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefinen. Als  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefine kommen alle gebräuchlichen  $\alpha$ -Olefine wie sie als Comonomere bei der Copolymerisation mit Ethylen oder Propylen benutzt werden in Betracht. Besonders zu nennen sind Buten, Hexen und Octen. Aber auch Cycloolefine und höhere Alk-1-ene sowie generell Alkene lassen sich als Monomere zur Homo- oder Copolymerisation einsetzen.

Das erfindungsgemäße geträgerte Katalysatorsystem läßt sich in verschiedenen Polymerisationsverfahren, besonders bei Suspensions- und Gasphasenverfahren einsetzen. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems bei der Gasphasenpolymerisation von Olefinen. Solche Gasphasenpolymerisationsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Die Polymerisation kann beispielsweise in einer gerührten Gasphase, besonders bevorzugt jedoch in einer Gasphasenwirbelschicht erfolgen.

## Beispiele

### Beispiele 1-4

6 g Kieselgel (Es 70 X, Hersteller Crosfield) wurden für 6 h bei 130°C ausgeheizt und dann in einer toluolischen Lösung von Triisobutylaluminium (8,5 ml 2 M Lösung) suspendiert. Nach 2 h wurde das Trägermaterial abfiltriert und dann in 50 ml Toluol suspendiert. In kurzen Abständen wurden 242 mg Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, 3 ml einer 0,1 molaren Lösung (0,3 mmol) von N,N-Dimethylanilin in Toluol und 121 mg bis-(n-Butyl-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid (0,3 mmol) zu der Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für 30 min auf 80°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Man erhielt den Katalysator als gut rieselndes Pulver. Analog zu dieser Herstellvorschrift wurden Katalysatoren mit den folgenden Verhältnissen von Zr, B und Dimethylanilin hergestellt:



	Zr	B	Dimethylanilin
Beispiel 1	1	1	1
Beispiel 2	1	1	0,5
Beispiel 3	1	1	3
Vergleichs- beispiel	1	1	0

## Polymerisation von Ethylen

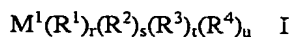
In einem gerührten 10-l-Stahlautoklav wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 4,5 l iso-Butan und 150 mg Butyl-Octyl-Magnesium (2 molare Lösung in Heptan) vorgelegt. Dann wurde der geträgerte Katalysator mit weiteren 0,5 l iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Das Polymerisat fiel in Form eines gut rieselfähigen Grießes an.

Katalysator gemäß	Produktivität (g Polymer/g Katalysator)
Beispiel 1	5100
Beispiel 2	2800
Beispiel 3	600
Vergleichsbeispiel	2400

Die Beispiele zeigen, daß schon sehr geringe Mengen der Lewisbase zu einer optimalen Steigerung der Produktivität führen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, welches die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:  
A) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der

$M^1$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

$R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

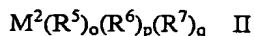
$R^2$  bis  $R^4$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 4  
und

s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t+u$  der Wertigkeit von  $M^1$  entspricht,

B) Umsetzung des nach A) erhaltenen Materials mit einem Metallocenkomplex und einer metalloceniumionbildenden Verbindung und

C) anschließender Umsetzung mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II



in der

$M^2$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

$R^5$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$R^6$  und  $R^7$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

o eine ganze Zahl von 1 bis 3  
und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $o+p+q$  der Wertigkeit von  $M^2$  entspricht,

und welches **dadurch gekennzeichnet** ist, daß man den auf diese Weise erhaltenen geträgerten Katalysator oder seine Vorstufe mit einer Lewisbase in einer Menge von 0,1 bis weniger als 10 mol pro mol Metallocenkomplexe in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Schritt A) behandelte Katalysatorvorstufe mit der Lewisbase in Kontakt bringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metallocenkomplex in seiner Metallocendiha-  
logenyd-Form einsetzt und die Lewisbase mit dem geträgerten Katalysator oder seiner Vorstufe vor der Umsetzung  
gemäß Schritt C) in Kontakt bringt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lewisbase in einer Menge von 0,3  
bis weniger als 2 mol pro mol Metallocenkomplex einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lewisbase, ausgewählt aus der  
Gruppe der aromatischen Amine, der Alkylarylphenole und der sterisch gehinderten Ether und Amine, einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lewisbase Dimethylanilin ein-  
setzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbin-  
dung eine aromatische Borverbindung eingesetzt wird.
8. Geträgertes Katalysatorsystem erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 7.
9. Verwendung des geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 8 bei der Homopolymerisation von Ethylen  
oder Propylen oder bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefinen.
10. Verwendung des geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 8 bei der Gasphasenpolymerisation von Ole-  
finen.

1 / 1 WPAT - ©Derwent

AN - 2000-107238 [10]  
 XA - C2000-032456  
 TI - Preparation of supported gas-phase olefin polymerization catalyst  
 DC - A17 E12  
 PA - (ELNC ) ELENAC GMBH  
 IN - GREGORIUS H; KRISTEN MO; RIEF U  
 NP - 4  
 NC - 51  
 PN - **DE19828271** A1 19991230 DW2000-10 C08F-004/626 10p \*  
 AP: 1998DE-1028271 19980625

WO9967302 A1 19991229 DW2000-10 C08F-010/00 Ger  
 AP: 1999WO-EP04054 19990612  
 DSNW: AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HU ID IL IN JP KR KZ LT LV  
 MK MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA US ZA  
 DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT  
 SE

AU9946088 A 20000110 DW2000-25 C08F-010/00  
 FD: Based on WO9967302  
 AP: 1999AU-0046088 19990612

EP1095069 A1 20010502 DW2001-25 C08F-010/00 Ger  
 FD: Based on WO9967302  
 AP: 1999EP-0929189 19990612; 1999WO-EP04054 19990612  
 DSR: AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE

PR - 1998DE-1028271 19980625  
 IC - C08F-004/626 C08F-010/00 C08F-002/34 C08F-004/646  
 AB - **DE19828271 A**

NOVELTY - The preparation of a supported catalyst giving high productivity with a low amount of Lewis base comprises reacting an inorganic support with a metal compound with up to four substituents, next with a metallocene complex, then with a Lewis base and finally with a metal with up to three hydrocarbon substituents.

DETAILED DESCRIPTION - The preparation of a supported catalyst comprises:

(a) reacting an inorganic support with a metal compound of formula (I);  
 (b) reacting an inorganic support with a metal compound of formula (II);

$xM1(R1)r(R2)s(R3t(R4)u$  (I)  $M2(R5)o(R6)p(R7)q$  (II)

M1 = alkali(ne earth) or group III or IV metal;

R1 and R5 = H. 1-10C alkyl. 6-15C aryl. alkylaryl or arylalkyl with 1-10C

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

alkyl and 6-20C aryl;

R2-R4 = H, halogen, 1-10C alkyl, 6-15C aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy or dialkylamino with 1-10C alkyl and 6-20C aryl;

r = 1-4;

s, t and u = 0-3;

M2 = alkali(ne earth) or group III metal;

R6 and R7 = H, halogen, 1-10C alkyl, 6-15C aryl, alkylaryl, arylalkyl or alkoxy with 1-10C alkyl and 6-20C aryl;

o = 1-3; and

p and q = 0-2.

The obtained catalyst or its precursor is contacted with a 0.1 to below 10 mol. Lewis base per mol. metallocene complex.

An INDEPENDENT CLAIM is included for the obtained supported catalyst.

USE - For the homopolymerization of ethylene or propylene or the copolymerization of ethylene or propylene with 3-10C alpha -olefins (claimed).

ADVANTAGE - The process gives high productivity whilst using low amounts of Lewis base.(Dwg.0/0)

**MC** - CPI: A02-A06E A02-A07A A04-G01A E05-A E05-B E05-L01 E05-L03A E05-M E05-N

**UP** - 2000-10

**UE** - 2000-10; 2000-25; 2001-25

**UE4** - 2001-05

Search statement 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**